

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 767 273 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 19/36**
// D21H25/14

(21) Anmeldenummer: 96114696.6

(22) Anmeldetag: 13.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: 07.10.1995 DE 19537427

(71) Anmelder: Stora Feldmühle Aktiengesellschaft
40545 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Bergmann, Werner, Dr.
41379 Brüggen (DE)
• Baumgarten, Dieter
33719 Bielefeld (DE)
• Pfeifer, Peter
33818 Leopoldshöhe (DE)

(54) **Papier mit einer im Gussstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung**

(57) Bei einem Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung besteht das Pigment der Beschichtung zu 70 bis 100 Gew.% aus: gemahlenem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Talkum oder einer Mischung dieser Pigmente und das Bindemittel der Beschichtung besteht, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, aus 6 bis 25 Gew.-Teilen Stärkeether.

EP 0 767 273 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die aus einer mineralischen Pigment, ein Stärkederivat sowie in an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist.

Aus der DE-43 27 366 C1 ist ein im Gußstreichverfahren hergestelltes Papier bekannt, dessen Beschichtung einen Glanz von 58 bis 68 % (nach Lehmann, Winkel 20 Grad) aufweist. Die bekannte Beschichtung enthält als Bindemittel einen Latex mit einer Glasübergangstemperatur > 18 °C und das Pigment besteht zu 70 bis 100 Gew.-Teilen aus Streichkaolin und/oder Talkum.

Aus der DE-40 29 491 A1 ist ein im Gußstreichverfahren beschichtetes Papier bekannt, bei dem ebenfalls ein filmbildendes Kunstharzbindemittel eingesetzt wird, auf den Einsatz mineralischen Pigmentes jedoch verzichtet werden kann, der max. Anteil an mineralischem Pigment in der im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung jedoch auf 5 Gew.% beschränkt ist.

Die DE-41 39 386 C1 schlägt einen im Gußstreichverfahren beschichteten Karton vor, wobei die Gußstreichschicht filmbildendes Kunstharzbindemittel, natürliches Bindemittel, jedoch kein mineralisches Pigment, enthält. Gemäß den beiden zuletzt genannten Vorschlägen weisen die Deckschichten Glanzwerte im Bereich von mehr als 90 % auf.

Es hat sich nun jedoch gezeigt, daß auch ein Bedarf für ein einen geringeren Glanz aufweisendes, jedoch mit einer hohen Glätte ausgestattetes, im Gußstreichverfahren hergestelltes Papier besteht, das insbesondere im Thermotransferdruckverfahren mit sogenannten Strichcodes zu bedrucken ist. Die Strichcodes werden mittels Bildabtastgeräten (Scannern) erfaßt und z. B. in Registrierkassen lesbar gemacht. Es kommt hierbei auf höchste Genauigkeit des Druckbildes an.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Papier zur Verfügung zu stellen, das über eine ausreichende Glätte verfügt, eine gute Druckfarbenannahme aufweist und mit hoher Genauigkeit bedruckbar ist. Insbesondere will die Erfindung auch ein Papier mit matter Oberfläche zur Verfügung stellen, das bei der Bilderfassung mittels Bildabtastgeräten eine verringerte Fehlerquote aufweist.

Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung ein Papier vor, das eine im Gußstreichverfahren aufgetragene Beschichtung aufweist, die aus einer mineralischen Pigment, ein Stärkederivat sowie in an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist. Die Beschichtung soll dabei durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet sein: das Pigment besteht zu 70 bis 100 Gew.% aus gemahlenem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Talkum oder einer Mischung dieser Pigmente und das

Bindemittel der Beschichtung besteht - bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment - aus 6 bis 25 Gew.-Teilen Stärkeether.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Beschichtung durch die Kombination der nachfolgenden Merkmale gekennzeichnet:

das Pigment besteht zu 70 bis 100 Gew.% aus: gemahlenem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Talkum oder einer Mischung dieser Pigmente und das Bindemittel der Beschichtung besteht aus einer Mischung, die - bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment - aus 6 bis 25 Gew.-Teilen Stärkeether, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol und/oder 0,5 bis 2 Gew.-Teilen Carboxymethylzellulose besteht.

Von entscheidender Bedeutung zur Realisierung der Erfindung ist der Verzicht auf Latex und statt dessen der Einsatz von Stärkeether, wobei gemäß der im Patentanspruch 1 angegebenen Ausführungsform Stärkeether als alleiniges Bindemittel eingesetzt wird. Lediglich in untergeordneten Anteilen ist entsprechend der im Patentanspruch 2 angegebenen Ausführungsform der Einsatz eines synthetischen, filmbildenden Bindemittels und/oder von CMC möglich.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß das Pigment zusätzlich bis zu 30 Gew.-Teile Kieselgur, ein gefälltes Silikat des Aluminiums oder Calciums, Kaolin, calciniertes Kaolin, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung dieser Pigmente enthält.

Vorzugsweise besteht das Bindemittel der Beschichtung aus 6 bis 15 Gew.-Teilen Stärkeether, bzw. ist gemäß der im Anspruch 2 angegebenen Ausführungsform vorgesehen, daß die Bindemittelmischung 6 bis 15 Gew.-Teile Stärkeether enthält.

Zur Einstellung eines Papiers mit besonders matter Oberfläche hat sich insbesondere ein Calciumcarbonat mit grobem Korn als geeignet erwiesen.

Unter gemahlenem Calciumcarbonat mit grobem Korn sind Calciumcarbonate zu verstehen, bei denen mindestens 60 Masse-% der Teilchen > 2 µm sind. Ein für die Zwecke der Erfindung geeignetes Talkum weist eine Teilchengröße auf von:

- unter 20 µm = 98 Gew.%
- unter 10 µm = 83 Gew.%
- unter 5 µm = 47 Gew.%
- unter 2 µm = 15 Gew.%

Im allgemeinen ist eine besondere Vernetzung des aus Stärkeether bestehenden Bindemittels durch Zugabe geeigneter Vernetzungshilfsmittel nicht erforderlich. Sofern das vorgesehene Einsatzgebiet es jedoch erfordert, kann das Bindemittel durch 0,5 bis 3,5 Gew.-Teile eines oder mehrerer Vernetzungshilfsmittel aus der Gruppe:

Polyaminepichlorhydrinharz, Polyamidepichlorhydrinharz und Epoxidharz vernetzt werden.

Insbesondere hat sich ein aliphatisches Epoxydharz als geeignet erwiesen, insbesondere ein Epoxydharz, das ein Reaktionsprodukt auf Basis von Bisphenol A und F und Epichlorhydrin ist.

Vorzugsweise wird als Stärkeether ein Hydroxypropylstärkeether eingesetzt, insbesondere ein Hydroxypropylstärkeether, der einen Substitutionsgrad $< 0,2$ aufweist, ganz besonders ist ein Hydroxypropylstärkeether mit einem Substitutionsgrad von $0,04$ bis $0,12$ bevorzugt.

Zur Glanzmessung der erfindungsgemäß aufgetragenen Beschichtung wird das bekannte Gardener-Verfahren eingesetzt, wobei sich zur Lösung der Aufgabe insbesondere ein mit einem Winkel von 20° gemessener Glanzwert $< 5\%$ als geeignet erwiesen hat.

Vergleichsweise durchgeführte Glanzmessungen nach dem Verfahren von Lehmann ergeben bei einem den höchsten Glanzwert ergebenden Winkel von 45° Werte unterhalb von 20% .

Die Messung der Glätte erfolgt in geeigneter Weise mit dem Parker Print Surf-Verfahren nach ISO 8791-4 unter Verwendung eines von der Fa. Lorenzen u. Wetre in Kista (Schweden) hergestellten Gerätes. Erfindungsgemäß hat sich ein Wert $\leq 2,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 2 \mu\text{m}$, ganz besonders $< 1,7 \mu\text{m}$, als geeignet erwiesen.

Als Gußstreichhilfsmittel kann die erfindungsgemäße Beschichtung außer den angegebenen Pigmenten und Bindemittelkomponenten ferner noch enthalten: Dispergiermittel, Ablösemittel, wie die Stearate von Natrium und Calcium, Öle, insbesondere Türkisch Rotöl, Nuancierungsfarbstoffe, Verdickungshilfsmittel, Entschäumer und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes, wobei diese Gußstreichhilfsmittel in einer Menge bis zu insgesamt $4 \text{ Gew.}\%$ -Teilen, bezogen auf $100 \text{ Gew.}\%$ -Teile Pigment, in der Beschichtung vorliegen.

Unter dem in den Patentansprüchen erwähnten Gußstreichverfahren ist die sogenannte "direkte Methode" zu verstehen, d. h. das Gußstreichverfahren, bei dem die mit egalisierten, aber noch naßen Strich versehene Warenbahn mit der beheizten Oberfläche eines Hochglanzzylinders in Kontakt gebracht wird. Die sogenannte "Rewet"-Methode und die Gelierungsmethode werden von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

Als Beschichtungsträger kommen Papiere mit einer Flächenmasse im Bereich von 40 bis 250 g/m^2 in Frage; sofern es sich dabei um vorgestrichene Papiere handelt, ist erfindungsgemäß ein Strichauftragsgewicht von 16 bis 25 g/m^2 vorgesehen. Ohne Vorstrich wird erfindungsgemäß die Beschichtung mit einer Flächenmasse von 18 bis 35 g/m^2 aufgetragen. Vorzugsweise sind die Beschichtungsträger jedoch lediglich mit einer Oberflächenleimung versehen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

Eine wäßrige Aufschlämmung aus $65 \text{ Gew.}\%$ -Teilen grob gemahlenem Calciumcarbonat - $60 \text{ Gew.}\% > 2 \mu\text{m}$ - und $35 \text{ Gew.}\%$ -Teilen Talkum wird unter Zusatz von $0,13 \text{ Gew.}\%$ -Teilen, bezogen auf Gesamtpigment, eines poly-

carbonsauren Salzes als Dispergiermittel hergestellt und dieser Mischung eine 20% ige Lösung eines Hydroxypropylstärkeethers mit einem Substitutionsgrad von $0,07$ in einer Menge von $20 \text{ Gew.}\%$ -Teilen (trocken), bezogen auf Trockengewichtsteile des Pigmentes, zugegeben. Nach Herstellung einer homogenen Mischung wird als Ablösemittel eine Calciumstearatdispersion zugegeben, wobei der Anteil des Calciumstearats, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Mischung $1 \text{ Gew.}\%$ beträgt. Die fertige Streichfarbe wird auf einen pH-Wert von $9,9$ eingestellt. Der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt $59,6 \text{ Gew.}\%$.

Ein in der Masse geleimtes holzfreies Streichroh-papier mit einem Füllstoffgehalt von $8 \text{ Gew.}\%$, das mit einer Stärkepräparation versehen wurde und eine Flächenmasse von 54 g/m^2 aufweist, wird auf einer Gußstreichereinrichtung mit der vorstehend angegebenen Streichfarbe beschichtet, wobei 26 g/m^2 - gerechnet als Trockengewichtsteile - aufgetragen werden. Die Ablösung des getrockneten Papiers vom Hochglanzzylinder erfolgt problemlos. Die Glanzmessung nach Gardener bei einem Winkel von 20° ergibt einen Wert von $1,1\%$. Die Oberfläche hat einen Parker Print Surf-Wert von $1,7$.

Beispiel 2

Eine Streichfarbe entsprechend dem vorhergehenden Beispiel 1 wurde hergestellt, wobei der Gesamtpigmentanteil unverändert blieb, jedoch das im Beispiel 1 eingesetzte Talkum durch grob gemahlenes Calciumcarbonat mit grobem Korn ersetzt wurde. Im übrigen wurde wie im Beispiel 1 verfahren, wobei die Auftragsmenge der Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichroh-papier 26 g/m^2 betrug. Es wurde ein Glanzwert von $1,1\%$ und ein Parker Print Surf-Wert von $1,7$ gemessen.

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Streichfarbe hergestellt, bei der jedoch zusätzlich $2 \text{ Gew.}\%$ -Teile eines Vernetzungshilfsmittels - bezogen auf otro Pigment - zugegeben wurden. Bei dem angegebenen Vernetzungshilfsmittel handelt es sich um ein Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und F mit Epichlorhydrin.

Entsprechend Beispiel 1 wurde die Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichroh-papier aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug 27 g/m^2 . Es wurde ein Glanzwert von $1,1\%$ und ein Parker Print Surf-Wert von $1,7 \mu\text{m}$ gemessen.

Beispiel 4

Es wird ein Papier entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei die Streichfarbe jedoch statt $35 \text{ Gew.}\%$ -Teilen Talkum nur $20 \text{ Gew.}\%$ -Teile Talkum und zusätzlich $15 \text{ Gew.}\%$ -Teile calciniertes Koalin als Pigmentkomponente enthält. Das Auftragsgewicht betrug 25 g/m^2 .

Patentansprüche

1. Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die aus einer mineralischen Pigment, ein Stärkederivat sowie in an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist, wobei die Beschichtung durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:
- das Pigment besteht zu 70 bis 100 Gew.% aus: gemahlenem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Talkum oder einer Mischung dieser Pigmente,
- das Bindemittel der Beschichtung besteht - bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment - aus 6 bis 25 Gew.-Teilen Stärkeether.
2. Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die aus einer mineralischen Pigment, ein Stärkederivat sowie in an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist, wobei die Beschichtung durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:
- das Pigment besteht zu 70 bis 100 Gew.% aus: gemahlenem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Talkum oder einer Mischung dieser Pigmente,
- das Bindemittel der Beschichtung besteht aus einer Mischung, die - bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment - aus 6 bis 25 Gew.-Teilen Stärkeether, 0,5 bis 5 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol und/oder 0,5 bis 2 Gew.-Teilen Carboxymethylzellulose besteht.
3. Papier nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment zusätzlich bis zu 30 Gew.-Teile Kieselgur, ein gefälltes Silikat des Aluminiums oder Calciums, Kaolin, calciniertes Kaolin, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung dieser Pigmente enthält.
4. Papier nach einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der Beschichtung aus 6 bis 15 Gew.-Teilen Stärkeether besteht.
5. Papier nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelmischung der Beschichtung 6 bis 15 Gew.-Teile Stärkeether enthält.
6. Papier nach einem der Ansprüche 1, 3 und 4 oder 2, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Calciumcarbonat um ein Calciumcarbonat mit grobem Korn handelt.
7. Papier nach einem der Ansprüche 1, 3, 4 und 6 oder 2, 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment - 0,5 bis 3,5 Gew.-Teile eines oder mehrerer Vernetzungshilfsmittel aus der Gruppe: Polyaminepichlorhydrinharz, Polyamidepichlorhydrinharz und Epoxidharz enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 4696

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	DE-C-43 27 366 (FELDMUEHLE AG STORA) 5.Januar 1995 * das ganze Dokument *	1-5	D21H19/36 //D21H25/14
A	* Anspruch 1 *	7	
Y	DE-A-38 41 199 (FELDMUEHLE AG) 13.Juni 1990 * das ganze Dokument *	1-5	
A	* Seite 2, Zeile 18 - Seite 2, Zeile 24 *	6	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 86-016260 XP002022527 & JP-A-60 225 791 (SHINETSU CHEM IND CO LTD) , 11.November 1985 * Zusammenfassung *	1-5	
A	US-A-3 844 819 (WINDLE W) 29.Oktober 1974 * das ganze Dokument *	1-6	
D,A	DE-A-40 29 491 (FELDMUEHLE AG) 19.März 1992		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D21H
A	EP-A-0 582 466 (NIPPON PAPER IND CO LTD) 9.Februar 1994		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13.Januar 1997	Prüfer Nestby, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (POMC03)